

8

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—7496

⑪ Int. Cl.³
C 11 D 3/18
3/37

識別記号

庁内整理番号
7419—4H
7419—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ファイバーガラス及びセラミック表面用のク
リーナー・みがき剤

① 特 願 昭57—111869

② 出 願 昭57(1982)6月30日

優先権主張 ③ 1981年6月30日 ④ 米国(US)
⑤ 279126

⑦ 発 明 者 リー・ダヴリユ・モルガン
アメリカ合衆国53406ウイスコ
ンシン・ラシン・パステル・レ
ー ン5529

⑦ 発 明 者 ロバート・エツチ・ロー
アメリカ合衆国53182ウイスコ
ンシン・ユニオン・グローヴ・
モーライス・ドライヴ3110

⑧ 出 願 人 エス・シー・ジョンソン・アン
ド・サン・インコーポレーテッ
ド
アメリカ合衆国53403ウイスコ
ンシン・ラシン・ハウア・スト
リート1525

⑨ 代 理 人 弁理士 岡部正夫 外5名

明 細 書

1. 発明の名称

ファイバーガラス及びセラミック表面用
のクリーナー・みがき剤

2. 特許請求の範囲

1. 約 0.3 から 8 重量部の陰イオンあるいは非イ
オン性の、水中油エマルジョンを生成する
界面活性剤；約 0 から 18 重量部の研磨剤；
約 5 から 40 重量部の約 27 から 29 のカ
ウリブタノール価を有するイソパラフィン
炭化水素；約 1 から 8 重量部の、3,000
より大きい値を有し且つ該イソパラフィン
炭化水素に可溶なポリマーにして、該ポリ
マーは少なくとも 80 重量部のイソボルニルア
クリレート、イソボルニルメタクリレート、
シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキ
シルメタクリレート、ビニルトルエン、メ
ーチルスチレンまたはそれらの混合物か
ら成るもの；及び約 30 から 90 重量部の
水から成る厨房及び浴室用クリーナー・み

がき剤。

2. 界面活性剤が揮発性陽イオンを用いて形
成された陽イオン石けんである特許請求の
範囲第 1 項の組成物。
3. 界面活性剤が 0.5 から 1.5 重量部存在す
る特許請求の範囲第 1 項または第 2 項の組
成物。
4. イソパラフィン炭化水素が 176 から
206 °C の沸点範囲を有する特許請求の範
囲第 1 項、第 2 項または第 3 項のいずれか
の組成物。
5. 組成物が 0 から 1 重量部のシリコン油
を含有する特許請求の範囲第 1 ～ 4 項のい
ずれかの組成物。
6. イソパラフィン炭化水素が 15 から 25
重量部の量で存在する特許請求の範囲第 1
～ 5 項のいずれかの組成物。
7. ポリマーが 3 から 5 重量部の量で存在す
る特許請求の範囲第 1 ～ 6 項のいずれかの
組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、光沢性保護膜を沈着させる、ファイバーガラス、セラミックス及びその他の合成物表面用のクリーナー・みがき剤 (cleaner-polish) に関するものである。更に特定すれば、本発明は、浴室と厨房に役立つ、油溶性ポリマーと組み合わせる、表面用のクリーナー・みがき剤に関するものである。

従来、シャワーや浴槽の内壁は、主に磁器またはセラミックス面から作られてきた。これらの材料は、何よりもガラス光沢の材料であつて、種々な高研磨性製品を用いて洗浄することが可能である。近年、ファイバーガラスが、シャワーと浴槽の内壁を製作するのに有用な、重要な材料となつてきた。セラミックスおよび磁器製の浴槽やシャワーに用いて適切であつたクレンザーは、ファイバーガラス面に用いるのには適切でない。これは、ファイバーガラスがクレンザー中に使つてある研磨剤によつて、かなり簡単にひつかき傷がで

る傷を有するイソパラフィン炭化水素及びその溶液に可溶なポリマー、さらに水中油エマルジョンを製することになる界面活性剤及び水を含有する水中油エマルジョンから成るものである。この組成物は浴室設備や造作物、特にファイバーガラス造作物を洗浄し、その上につるつるしない、光沢のある保護膜を残す。

であるから、本発明は浴室造作物用のクリーナーを提供するものであり、これは同時にこれら造作物に保護膜を付着させることになろう。更に、本発明は効果的に洗浄し、且つファイバーガラスをいためずに、これら表面を保護する、ファイバーガラス面用のクリーナー・みがき剤を提供するものである。加えて、本発明はそれ迄曇つていた浴室の壁面に、光沢を取り戻すこととなる、つるつるしない膜を与えるものである。同様に、本発明は製品の長期間使用後の過剰な積層を防ぎ、それ迄沈着していた類似のポリマー膜を除去する

てしまうためである。ファイバーガラスはより柔らかい材料であるので、表面を洗浄すると同時に保護性のある、つるつるしない膜を形成することが望ましい。これらの特性は、その他の面にとつて望ましいものである。

米国特許第2,995,047号には、少量のジメチルポリシロキサン油、水混和性有機溶媒、界面活性剤および水を組み合わせた洗浄組成物が記載してある。これら組成物は、水中油エマルジョンとして記載されており、滑らかでつるつるした光沢面を与えるように企図してある。

我々の出願、1980年11月6日出願の米国特許出願第204445号は車磨き組成物を記載しており、これは溶媒可溶性ポリマー、水、研磨剤、シリコン及びワックスを含有する、水中油エマルジョンである。この出願のポリマーは本発明に用いられている溶媒中に可溶である。

本発明は約27から29のカウリブタノー

ことになる、クリーナー・みがき剤を提供する。更にまた、本発明は、磨き目充填に悪影響を与えることのない、セラミックス面用の、固い面のクリーナー・みがき剤を提供する。

M_n は数平均分子量に対する略記号である。

M_w は重量平均分子量に対する略記号である。

M_z は z -平均分子量の略記号である。この定義は当該技術に熟練せる者にとつて一般に知られている。

本発明は

- a) 約0.3から8重量%の、水中油エマルジョンを生成する陰イオン性もしくは非イオン性界面活性剤；
- b) 約0から18重量%の研磨剤；
- c) 約5から40重量%の、約27から29のカウリブタノール価を有するイソパラフィン炭化水素；
- d) 約1から8重量%の、該溶媒に溶解し且つ3,000より大きい M_n を有するポリマーにして、該ポリマーは少なくとも80%の

1-ブチルスチレン、ビニルトルエン、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びこれらの混合物であるもの；及び

a) 約30から90重量%の水；
から成るファイバーガラス面及びセラミツク面用のクリーナー・みがき剤を提供するものである。

上記処方物は、良好な洗浄効果を提供し、一方同時に、ファイバーガラス面やセラミツク面上に保護膜を与えて、再汚染をさせないものである。

本発明組成物の第一の成分は界面活性剤である。水中油エマルジョンを形成する、殆んど任意の非イオン性もしくは陰イオン性界面活性剤を用いることができる。0.3ないし8重量%の界面活性剤が組成物中に存在すべきである。この範囲内では、ポリマーの膜形成特性を妨げることなく、安定なエマルジョン

珪藻土、珪酸アルミニウム等が含まれる。研磨剤は、0~18%の量で、そして好ましくは、10~15重量%の量で存在すべきである。18%を越えると研磨剤が安定なエマルジョン組成物中に分散するのが難しい。

本発明の組成物は同じく、5から40%の、好ましくは15から25重量%の、約27から29迄のカウリブタノール値を有するイソパラフィン炭化水素を、溶媒として含有する。これら組成物は7から7.3迄の理論溶解パラメータを有する。5%より以下では適切に洗浄するには不十分な溶媒であり、一方40%以上では、バランスのとれた洗浄が設けられる、すなわち水性汚れが適切に洗浄されない。29よりかなり高いカウリブタノール値を持つ溶媒は、セラミツク製タイルの間の充填物をおかす。好ましいイソパラフィン炭化水素は、テキサス州ハウストン在のエクソンコーポレーション社から市販されているイソパラフィン炭化水素であり、これは狭いカットの

特開昭58-7496(3)

形成に充分な界面活性剤が存在する。好ましい組成物は、0.5から1.5%の界面活性剤を含有する。

適切な界面活性剤がマツクカチオン (McCutcheon) の洗浄剤と乳化剤 (Detergents and Emulsifiers) の1980年北米版中に、同じくマツクカチオンの洗浄剤と乳化剤の1980年国版版中に記載されている。好ましい界面活性剤には、いわゆるアミンセツけん、例えば、モルホレンオレエート、トリエタノールアミンオレエート、ジエタノールアミンオレエート、ジエタノールアミンステアレート等が含まれる。同様に、ある種の非イオン性のものも用いることができる。

本組成物は同じく、場合によつては、更に洗浄するのを助け、がんこな汚れの除去を助けるために、研磨剤を含有してもよい。本組成物をファイバーガラス面上に使用するよう企画する場合には、適切な研磨剤を選ぶよう注意しなければならない。適切な研磨剤には、

混合飽和分枝炭化水素である。これらの混合物は沸点範囲で特徴づけられており、典型的には、97から107℃の沸点範囲を有する溶媒から、207から254℃の沸点範囲を有するもの迄が含まれる。従つて、97から254℃の範囲内の沸点範囲を有する任意のイソパラフィン混合物を本発明の組成物における溶媒として用いることができる。特定の中間範囲のイソパラフィン炭化水素、たとえば176から206℃の間の沸点範囲を有するものを用いるのが好ましい。

本発明の組成物は同じく、約1から8重量%の、好ましくは3から5重量%の、3,000より大きい η_{sp}/c を有し且つ上記溶媒に可溶なポリマーを含有する。この範囲内では、良好な膜形成特性と保護特性とを有する安定な系が生ずる。

本発明の組成物に用いられるポリマーは、硬く、光沢があつて、つるつるしない膜を形成する。これらの膜は、例えばブチルセルゾ

ルブの如き、数多くの市販の固い面のクリーナーに用いられている溶媒によつておかされるべきではない。これらポリマーは、同時に、本発明の組成物に用いられているイソパラフィン溶媒に溶解するものでなければならない。イソパラフィン溶媒に用様に可溶である少なくとも一つのハードモノマーの少なくとも80%を有するポリマーが必要であると判明した。適切なハードモノマーの実例には、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ビニルトルエン、ヒープチルスチレンあるいはこれらの混合物が含まれる。

コモノマーとして、20%迄の量で、その他のハードモノマーとソフトモノマーが、スチレン、アルファメチルスチレン、メチルメタクリレート、2-エチル-ヘキシル-メタクリレート、2-エチル-ヘキシル-アクリレート、ブチルアクリレート等が含まれる。

は、85%のイソボルニルメタクリレートと15%のメチルメタクリレートを有するポリマー、85%ビニルトルエンと15%のイソボルニルメタクリレートを有するポリマー、85%のビニルトルエンと15%のシクロヘキシルメタクリレートを有するポリマーがある。

本発明の組成物に用いるポリマーは膜形成剤であり、洗浄しあるいはみがく面の上に、硬く、光沢があり、つるつるしない膜を付着させる。これらポリマーは、溶媒相に可溶であり、上記の水中油エマルジョンの溶媒相中に容易に分散する。

本発明のクリーナー・みがき剤を更に塗布すれば先の被覆が取り除かれそして再放出され、それによつてファイバーガラスおよびセラミックタイル面上の積成 (buildup) と退色の問題を防止することにおいて、これらポリマーは自己感知性である。更に、用いるポリマーは、良好な膜形成特性を有し、そして

これらのモノマーはコモノマーとしてののみ有効である。これらだけをポリマー形成のために用いると、これらのポリマーは、硬く粘着性のない膜を形成するにはソフトにすぎるか、あるいはイソパラフィン溶媒に溶解するには極性がありすぎるかどちらかであるという問題がある。本明細書と特許請求の範囲の目的のためには、「ハードモノマー」の用語は、20℃をこえる脆化点を有するホモポリマーを有するモノマーをいう。

適切なポリマーの実例は、イソボルニルメタクリレートとメチルメタクリレートのモノマーの組合せ、イソボルニルメタクリレートとビニルトルエンのモノマーの組み合わせ及びビニルトルエンとシクロヘキシルメタクリレートのモノマーの組み合わせを包含するのである。これらポリマーの混合物もまた、用いてよい。適切なポリマーは重合技術に熟練した者の能力の範囲内で充分な、溶液調合方法を用いて調製する。好ましいポリマーに

表面への汚れ付着を覆くのを助ける。

本発明の組成物はセラミックおよびファイバーガラス面を効果的に洗浄し光らせ、存在することのあるすき間充填物や塗喰を損傷することがない。これら組成物は標準的なエマルジョン化技術を用いて容易に調製される。時には、もし使用するなら、その場で石けんを調製することが望ましい。同様に、その他に、シツクナーのような任意成分を場合によつては用いることもでき、その中にはエチレン無水マレイン酸樹脂やカルボキシポリマーあるいはカルボキシメチルセルローズが含まれる。シツクナーに加えて、極めて小さいパーセントのシリコン油を塗布特性を補うためにこの処方物に添加することもできる。少量の、保存料、殺菌剤、染料や香料を、本発明調剤中に組みこむことができる。

これらの処方物を調製するには、脂肪酸と一緒にポリマーとイソパラフィン炭化水素を、完全な溶液にするよう加熱と僅かな攪拌をし

ながら組合せる。水を別の容器にいれ、加熱し、次いで珪藻土やその他の研磨剤、アミン及び油ベースをゆつくりとその水に添加する。この時、シツクナーを加え、次いでこの組成物を室温まで冷却する。

本発明の組成物を、下記実施例を使つて例示するが、これは例示の目的のためのみであり、決して限定するためとみなすべきではない。

実施例 I

下記の処方物を調製する。

エチレン無水マレイン酸樹脂 2% 水溶液 (EMA-91 RTM-モンサント)	10%
モルホリン	1%
水酸化アンモニウム (28% 溶液)	0.3%
オレイン酸	1%
珪藻土 (スーパーフロス RTM-ジョンズ・マンスヴィル)	14%
ジメチルシリコン油: 10,000 センチストークス	0.4%
イソパラフィン炭化水素 (沸点範囲: 176 から 188°C-アイソパー K RTM)	19%

実施例 II

一連の処方物を具つた溶液を用いて調製する。溶液は第 I 表に示す。

EMA-91 の水溶液 (10%)	20%
モルホリン	1%
水酸化アンモニウム (28%)	0.3%
オレイン酸	1%
珪藻土 (スーパーフロス)	15%
シリコン油、10,000 センチストークス	0.4%
溶液	19.5%
水	44.80%
実施例 I の 85% ポリマー	8%

水

イソボルニルメタクリレート 85% とメチルメタクリレート 15% のポリマー (アイソパー G RTM-沸点範囲 156~176°C 中の 50% 溶液) $M_n=5,380$, $M_w=12,600$, $M_z=23,500$

ジメチルシリコン油、イソパラフィン炭化水素、脂肪酸及びポリマーを、僅かに攪拌しながら、140°F (93.3°C) に加熱し、完全な溶液にする。別個の容器に 140°F (93.3°C) で、水を装荷する。下記の成分を順に烈しく攪拌しながらすぐに加える——珪藻土、モルホリン及びポリマー-溶液-シリコン-オレイン酸混合物。次いで、攪拌を 2 分間続ける。この後、水酸化アンモニウムを攪拌を継続しながら加える。エチレン無水マレイン酸樹脂溶液をゆつくり添加する。混合物を次いで均一になるよう攪拌し、90°F (32.2°C) まで強制冷却する。

この製品を浴室構造物の洗浄に用いた時周壁上に蓄積した汚れを取り除き、そして光沢ある膜を残した。

試薬	第 I 表	性 能
A	** アイソパー-K, BR*=177-197°C	汚れ (Smeas) なし-均一な膜
B	アイソパー-L, BR=188-216°C	僅かに汚れ-良好な汚染除去性能
C	アイソパー-M, BR=207-254°C	乾燥膜-とすると間に汚れがつく
D	アイソパー-G, BR=156-176°C	汚れなし-凝して均一な膜

* BR-初留点から乾燥点迄の沸点範囲。

** -アイソパーのシリーズはすべて登録商標である。

あらかじめ人工的に、500 ppm⁺の硬水と混合した石けんを使つて汚しておいた漆喰のあるセラミツクタイルパネルに、少量付着させてこの製品を評価した。これら製品の付着特性、洗浄特性及び乾燥特性を観察した(注：⁺ ppmは百万に対する部の略号である)。

実施例Ⅰ

下記の処方物を調製した。

EMA-91(2%溶液)	10%
モルホリン	1%
アンモニア 28%	0.3%
オレイン酸	1%
珪藻土(スーパーフロス)	9%
シリコーン液、10,000センチストークス	0.5%
アイソパーE(BR=116-134℃)	10%
水	59.7%
85イソボルニルメタクリレート/15メチルメタクリレート(ポリマー) 61.5% 不揮発性物	8.5%

この処方物を、実施例Ⅰと実施例Ⅱにあるように、人工的な汚染でテストした。この処

EMA91(2%水溶液)	10%
モルホリン	1%
アンモニア(28%)	0.3%
オレイン酸	1%
珪藻土(スーパーフロス)	14%
シリコーン液、100センチストークス	0.4%
アイソパーK	12.7%
アイソパーL	6.3%
水	46.3%
85イソボルニルメタクリレート/15% メチルメタクリレートポリマー (50%不揮発性ポリマー)	8%

中程度から強い程度迄の石けん膜の領域上でのホームテストでは、この処方はこすつて(buff)いる間にかなり塗着(smear)を示した。この膜は、均一にこするのが難しかった。石けんの浮きかすと汚れの除去は適切であつた。

実施例Ⅲ

実施例Ⅰの処方を反復した。なお、そのポリマーを48.7%の不揮発性物を有する85

方物はセラミツクタイルパネル上の人工の石けん浮きかす(scum)を取り除いた。しかしホームテストでは、比較的低レベルの溶媒で、石けん浮きかすの除去がいくらかより貧弱であつた。

実施例Ⅳ～Ⅶ

実施例Ⅰの処方を反復した。なお、溶媒レベルを、15、25、35%と増加させ、それに対応して水のレベルを減少させた点が異なる。これら処方物のおのおのを実験室内で人工の汚れてテストした。15%溶媒と25%溶媒の調剤は、石けん浮きかすを良く除去した。しかし、30%のは、低レベルの性能であつた。ホームテストでは、15%溶媒と25%溶媒の処方物は、石けん浮きかすを全くよく除いた。そして実施例Ⅰのものよりも著るしく良かつた。実施例Ⅳの30%溶媒調剤はホームテストを行なわなかつた。

実施例Ⅷ

下記の処方物を調製した。

8%のビニルトルエン/1.5%のシクロヘキシルメタクリレートのポリマーの8.2%と置き換えたことが異なる。このポリマーは実験室内で初期的に優れた性能を示し、こすりと潤滑性が非常に容易であつた。また、これら製品はダウエアロゾルに浴室クリーナーのような市販で入手できる浴室クリーナーに対し優れた初抵抗を有していた。

実施例Ⅸ

実施例Ⅰの処方を反復したが、異なつた点はポリマーを48.9%の不揮発成分の、85%ビニルトルエン/1.5%のイソボルニルメチルメタクリレートポリマーの8.2%で置き換えたことである。この処方物は実施例Ⅰのものとほぼ等しい使い易さであり、そして市販のクリーナーとほぼ類似の抵抗性を持つていた。

実施例Ⅹ

実施例Ⅰの処方を反復したが、異なつた点は下記の研摩剤を珪藻土(スーパーフロス)(RTM)の代りに用いたことであつた。

サテントーン (Satintone) # 1 (RTM)
(珪酸アルミニウム) ; サテントーン # 5
(RTM) (珪酸アルミニウム) ; イムシル
(Imasil) A-108 (RTM) (非晶質シリ
カ) ; イムシル A-10 (RTM) (非晶質シ
リカ) ; カオボライト (Kaopolite) 8 F
(RTM) 珪酸アルミニウム ; 珪藻土 (スノ
ーフロス) (RTM) 及び雲母乾燥末。

カオボライトと雲母乾燥末の入った処方
は良好な塗布特性を有するが、こすり (buff)
は難かしかつた。イムシル製品二つは良好な
塗布性を有するが、こすりは同様に比較的難
かしい。珪藻土 (スノーフロス) 製品はこす
りで僅か粉になる様であるが、良好な全体と
してのこすり特性を有していた。スノーフロ
スと二つのサテントーン研摩剤は良好な全般
的な作用特性を示した。

RECEIVED
SEP 12 1990
TO THE MAIL ROOM